

氏 名 齊 藤 多 鶴 子

学位（専攻分野） 博士(工学)

学 位 記 番 号 総研大甲第369号

学位授与の日付 平成11年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 放射光科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 ルチル単結晶表面の金属色素分子吸着構造に関する

X線散乱法を用いた研究

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 飯田 厚夫
教 授 大隅 一政
教 授 松下 正
助 教 授 河田 洋
助 教 授 野村 昌治
教 授 太田 俊明（東京大学）

酸化チタンには光起電力があることが知られており、この効果を利用した太陽電池の開発が進められている。光-電気エネルギー変換の効率を上げる方法として色素増感方があり、最近 O'Regan らの研究で、この手法を用いることにより 10%の変換効率を得ることに成功した[1]。この電池は、微粒子の酸化チタン電極を用いて表面積を増大させていること、周辺部にカルボキシル基をもつルテニウム錯体を用いることが特徴である。色素自体の吸光特性はカルボキシル基によって大きく変化しない。したがって、カルボキシル基によって吸着状態が変化し、電荷移動過程が最適化されたものと推測される。しかしながら、この増感電極における電荷移動過程が解明されている訳ではない。このプロセスがわかれば、増感電極をさらに改良していくことが可能になると考えられ、工業的に興味が持たれる。色素から TiO₂ への電子移動過程を評価するために、色素の吸着構造を解明することが必要である[2]が、酸化チタン上での色素の吸着構造についての研究は決して多くない。

電子移動過程と関連のある吸着構造は以下の3点にあり、TiO₂ 表面と色素分子中心金属の距離を求めることで解明できると考えられる。

- (1) 色素の積層構造（単分子膜か積層しているか）
- (2) 色素と TiO₂ の結合距離（密着しているか離れているか）
- (3) 色素平面の TiO₂ 表面に対する向き（TiO₂ 表面に対して垂直か平行か）

本研究では、鏡面反射条件および回折条件の定在波法を併用することにより、色素分子中心金属と TiO₂ 表面との距離を精密に求め、色素増感効果に関与する色素吸着構造を解明することを計画した。

酸化チタン微粒子電極のモデルとして単結晶（1 1 0）面の片面鏡面研磨した基板を使用した。基板は真空中で 350 °C でアニールして清浄化し、その後 0.1mM の色素溶液に漬けて吸着を行った。色素はカルボキシル基を持つフタロシアニンコバルト(TCPc)を用いた。吸着前の基板について、表面粗さ測定と FT-IR 測定を行った。

まず、吸着層の密度と膜厚を X 線反射率測定[3]によって求め、単分子層が形成されていることを確認した。基板表面から Co イオンまでの距離は鏡面反射条件の定在波法[4]により mm オーダーで求め、結晶の回折波を用いた定在波法[4]を適用して ± 0.05nm の精度で決定した。

測定の結果、色素分子中心 Co の基板からの高さは 0.92nm と求められ、分子の吸着構造について以下の様なモデルを提案できた。

- (1) 酸化チタンルチル型（1 1 0）面上では TCPc は単分子層を形成していた。
- (2) 分子は基板上にほぼ直立しており、基板と色素との間に低密度層が存在することが仮定された。
- (3) FT-IR 測定の結果、基板表面は水素で終端されていることがわかっている。したがって、低密度層を介して、色素のカルボキシル基は基板表面の OH 基と結合しているモデルが提案できる。

引用文献

- [1] O'Regan, M. Gratzel ; Nature, 357, 737, 1991

[2] M.Gratzel ; PCPM'98, p.25, 1998

[3] R. Feidenhansl ; Surf. Sci. Rep., 10, 105, 1989

[4] J. Zegenhagen ; Surf. Sci. Rep., 18, 199, 1993

論文の審査結果の要旨

齋藤多鶴子君の博士論文内容は、1) カルボキシル基の付与されたフタロシアニンコバルトのルチル単結晶への吸着構造の解析、および2) そのために必要な結晶表面から 1nm 程度離れた金属元素位置の精密測定手法の確立である。

ルチル結晶を用いた太陽電池の効率が色素増感により大幅に向上することが最近見出されている。色素増感電極の電気特性は電極表面からの高さ方向の色素吸着構造と密接な関係があることが論じられているが、直接的な手法を用いてルチル結晶表面の色素吸着構造を研究した例は少ない。

本研究では、電極表面のモデル系としてルチル単結晶(110)基板表面に吸着した色素の吸着構造をX線散乱法を用いて解析することを行っている。最初にX線反射率計測法により吸着層の密度分布を調べ、吸着色素層が単分子吸着していること、分子が表面に垂直方向に立っていること、界面に低密度層があることを確認できた。次に、ナノメータオーダーの長距離の解析ができる鏡面反射条件下の定在波法と、10分の数ナノメートル程度の範囲内であれば原子位置を1000分の数ナノメートルの高精度で決定できる回折条件下の定在波法を併用することにより、1.4nmの大きさの色素中の中心金属と基板表面との間の距離を±0.003nmの精度で求めた。このように決定された表面から中心金属までの距離はフタロシアニンコバルト分子末端からコバルト原子までの距離に比べて約0.2nm大きく、反射率測定の結果とともに基板とフタロシアニンコバルト分子の間に低密度層が存在することを支持するものであった。また、別に行った基板のFT-IR測定結果から、基板表面に水酸基が存在することが確認できた。

これらの結果をまとめると、カルボキシル基の付与されたフタロシアニンコバルトは、ルチル結晶上でほぼ直立しており、色素のカルボキシル基が基板との間に存在する水酸基と結合することにより吸着しているというモデルを立てることが出来た。従来のFT-IRの測定結果から、色素のカルボキシル基はルチルのチタン原子と結合を持っていると推測されている研究例があったが、本研究では、X線散乱を用いた高精度でかつより直接的な方法により、吸着構造に関して精度の高い議論を行えることを示した。

以上の研究は、これまで測定が難しかった基板表面から1nm程度の距離にある金属原子の位置測定手法の確立し、電極表面での色素の吸着構造を精度高く議論できることを示したことにおいて意義のある研究業績を上げており、数物科学研究科放射光科学専攻の博士学位論文としての内容に値するものと評価した。